

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-225900

(43)Date of publication of application : 12.08.2003

(51)Int.Cl. B82B 3/00
C01G 11/02

(21)Application number : 2002-028790

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY

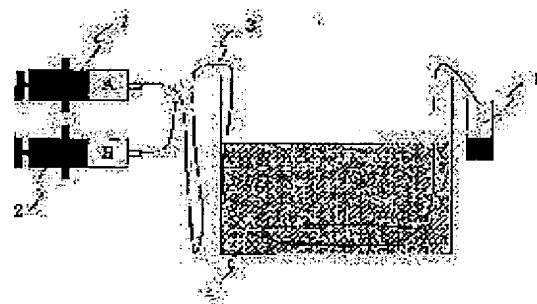
(22)Date of filing : 05.02.2002

(72)Inventor : NAKAMURA HIROYUKI
MAEDA HIDEAKI
MIYAZAKI MASAYA

(54) METHOD FOR MANUFACTURING NANOPARTICLE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for continuously manufacturing nanoparticles with less irregularity in particle diameters in which the control of reaction temperature and reaction time can be correctly and easily conducted.

SOLUTION: To a micro passage of a diameter of 1 μm –1 mm disposed in a heat zone, a solution including a particle forming precursor is continuously supplied, while it is quickly heated to a reaction starting temperature. After the reaction, it is quickly cooled to manufacture nanoparticles of particle diameters of 1 nm–1 μm .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3740528

[Date of registration] 18.11.2005

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-225900
(P2003-225900A)

(43) 公開日 平成15年8月12日 (2003.8.12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード*(参考)

B 8 2 B 3/00

B 8 2 B 3/00

4 G 0 4 7

C 0 1 G 11/02

C 0 1 G 11/02

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-28790(P2002-28790)

(22) 出願日 平成14年2月5日 (2002.2.5)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 中村 浩之

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内

(74) 代理人 100071825

弁理士 阿形 明

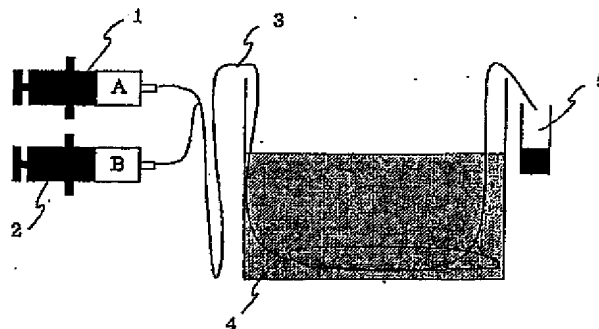
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナノ粒子製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 反応温度及び反応時間の制御を正確かつ容易に行うことができ、かつ粒径のパラツキの少ないナノ粒子を連続的に製造しうる新規な方法を提供する。

【解決手段】 加熱帯域に配置した径 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ のマイクロ流路内に、粒子形成用前駆体含有溶液を連続的に供給しながら、反応開始温度まで急熱し、反応を行わせたのち、急冷して粒径 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ をもつナノ粒子を製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 加熱帯域に配置した径 $1\ \mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ のマイクロ流路内に、粒子形成用前駆体含有溶液を連続的に供給しながら、反応開始温度まで急熱し、反応を行わせたのち、急冷することを特徴とする粒径 $1\text{nm}\sim 1\ \mu\text{m}$ をもつナノ粒子製造方法。

【請求項 2】 加熱帯域における粒子形成用前駆体含有溶液の加熱温度及び滞留時間を調節してナノ粒子の粒径を制御する請求項 1 記載のナノ粒子製造方法。

【請求項 3】 攪拌しながら反応を行わせる請求項 1 又は 2 記載のナノ粒子製造方法。

【請求項 4】 超音波を用いて攪拌する請求項 3 記載のナノ粒子製造方法。

【請求項 5】 粒子形成用前駆体含有溶液として異相を形成する 2 種の溶液を用い、両者を界面で反応させる請求項 1 又は 2 記載のナノ粒子製造方法。

【請求項 6】 粒子形成用前駆体含有溶液に気体若しくは液体を注入し、当該溶液をセグメント化し、滞留時間分布を制御する請求項 1 ないし 5 に記載のナノ粒子製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、粒子を形成するための前駆体を含む溶液からナノメートルオーダーの粒径をもつ生成物微粒子を連続的に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ナノ粒子は、安定な単色蛍光粒子、磁性粒子など単独での利用のほか、波長可変蛍光ダイオード、単一粒子トランジスタ、超高密度磁性記憶媒体などのビルディングブロックとしての利用がはかられているが、近年、各分野における技術進歩に伴って、その応用分野も益々拡大され、それとともに需要も増大してきた。

【0003】 このナノ粒子としては、これまで、金、白金、ニッケルのような金属、酸化チタン、酸化亜鉛、セレン化カドミウム、硫化亜鉛のような化合物について多数の報告があり、製造方法としても均一沈殿法、水熱合成法、ホットソープ法などが知られている。

【0004】 このナノ粒子製造に際しては、多くの場合、粒子径を小さくするために多数の核の生成が必要となり、生成時に前駆体濃度を急激に上昇させなければならないが、この際、反応系内での温度や前駆体濃度が不均一になるのを避けられない。そして、この不均一性は得られる粒子の粒度分布に大きな影響を与え、特にスケールアップした場合に著しくなる。他方、ナノ粒子については大量生産が困難であり、その解決策の 1 つとして連続的な製造方法が望まれているにもかかわらず、まだ実現していない。

【0005】 ところで、これまでナノ粒子を製造する場

合、所望の粒径範囲のものを得るために、原料及び併用する界面活性剤その他の添加物について適切な選択を行い、かつ反応温度及び反応時間を調節し、原料又は中間体の分解速度や目的物の生成速度を制御することが行われてきたが、反応温度及び反応時間を厳密に制御することが困難なため、短時間で十分に反応しうる場合についても、意図的に反応時間を長くしなければならなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような事情のもとで、従来のナノ粒子の製造方法における欠点を克服し、反応温度及び反応時間の制御を正確かつ容易に行うことができ、かつ粒径のパラツキの少ないナノ粒子を連続的に製造しうる新規な方法を提供することを目的となされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ナノ粒子を製造する方法について種々研究を重ねた結果、加熱帯域にマイクロ流路を配置するか、あるいはマイクロ流路自体を加熱し、この中に粒子形成用の前駆体を含有する溶液を連続的に供給しながら、所定の昇温速度で反応開始温度まで急熱して反応させたのち、所定の冷却速度で急冷することにより、反応条件を容易に調節することができ、短時間で粒径のそろったナノ粒子を得ることができるを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0008】 すなわち、本発明は、加熱帯域に配置した径 $1\ \mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ のマイクロ流路内に、粒子形成用前駆体含有溶液を連続的に供給しながら、反応開始温度まで急熱し、反応を行わせたのち、急冷することを特徴とする粒径 $1\text{nm}\sim 1\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 20\text{nm}$ をもつナノ粒子製造方法を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】 次に本発明方法を添付図面により詳細に説明する。図 1 は、本発明方法を実施するのに好適な装置の 1 例を示す略解図であり、この図においては、粒子形成のために 2 種の前駆体含有溶液 A 及び B が用いられている。2 種の粒子形成用前駆体含有溶液 A 及び B は、2 個の供給器例えばシリンジポンプ 1 及び 2 によってそれぞれマイクロ流路例えばキャピラリーチューブ 3 に送られ、ここで混合される。この混合液は、キャピラリーチューブ 3 を通って加熱帯域、例えばオイルバス 4 において反応開始温度まで急熱され、反応が行われたのち、加熱帯域 4 から例えば大気中に取り出され、急冷され、捕集器 5 に捕集される。そして、加熱帯域 4 を通過している間に、反応生成物の粒子が粒子状で析出し、ナノ粒子が生成する。また、前駆体反応溶液が室温で反応せず、高温で反応してナノ粒子を生ずる場合などには、予め混合した前駆体溶液を流路を通過させ、加熱することによりナノ粒子を乱させることもできる。

【0010】この場合のマイクロ流路3は、 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の範囲にすることが必要である。すなわち、このように径を小さくすることにより、この中を通る溶液の表面積に対する体積の割合を小さくすることができるので、加熱により外部から与えられる熱を短時間で全体に伝えることができ、また外部の加熱温度の変化に速やかに対応しうるので、温度制御を正確かつ迅速に行うことができるし、マイクロ流路の巾を小さくして拡散距離を短くすれば濃度制御も正確に行うことができる。

【0011】したがって、この径が 1mm よりも大きくなると、径を小さくすることによる効果が不十分になる上に、乱流によるバックミキシングが大きくなるため、滞留時間を均一に保ち、粒度分布を狭くすることが困難になる。また、この径が $1\mu\text{m}$ よりも小さくなると、取り扱いにくくなる上に、操作時に装置内の圧力損失が大きくなり、生産効率が低下する。

【0012】上記のキャピラリーの材料としては、ガラス、金属、合金、プラスチック例えばポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリエステル、フッ素樹脂などを用いることができる。

【0013】また、図1は、マイクロ流路として管路を用いた例であるが、そのほか金属や合金のような耐熱性基板上に、シリカ、アルミナ、チタニアのような金属酸化物又はフッ化樹脂のような耐熱性プラスチックの層を設け、それに幅 $1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の溝を刻設したものをを用いることもできる。

【0014】図2は、この種の構造の例の略解図であり、基板6の上に耐熱性層が設けられ、それにマイクロ流路として溝3'が刻設され、この溝3'は加熱帯域4、例えばヒートプレートを通る間に加熱され、粒子形成用前駆体溶液A及びBが反応したのち、反応混合液は捕集器5に捕集される。図1の場合、図2の場合のいずれにおいても原料供給器、すなわちシリンジポンプは必ずしも2個用いる必要はなく、1個のみを用いてもよい。

【0015】次に、加熱帯域4を構成する加熱手段としては、前記したオイルのような加熱媒体を用いるもののほか、ヒートプレート、電気炉、赤外線、加熱器、高周波加熱器など通常の加熱に際し慣用されている手段の中から適宜選んで用いることができる。

【0016】本発明方法においては、加熱帯域において $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の昇温速度で粒子形成用前駆体含有溶液をその反応開始温度まで急熱するのが好ましい。このように急熱することにより、外部から供給される熱エネルギーがマイクロ流路内を通過する粒子形成用前駆体にほとんどタイムラグなしに伝えられ、反応が瞬時に進行し、多数の核を生じ、それに基づき多数の粒子が成長するため、粒径の小さいナノ粒子が形成される。この昇温速度が $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 未満では、粒子の核発生数が少なくなる上に、その核を中心として生じる粒子の成長が徐々に行わ

れるため、生成する粒子の粒径が大きくなり、粒径 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ のナノ粒子が得られなくなる。また、加熱は外表面近傍からなされるため、反応開始時間にバラツキが生じ、成長時間にバラツキが生じるため粒度分布を狭く抑えることができない。

【0017】そして、この昇温速度を無制限に大きくすることは技術面で問題があるし、またあまり多くの核を生じても、それを成長させて粒子を形成させるために必要な濃度で前駆体を供給することが不可能になるので、好ましい昇温速度は、 $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上である。

【0018】次に、このようにして加熱帯域において形成されたナノ粒子は、加熱帯域から出ると同時に急冷することが必要である。冷却速度としては $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上が好ましく、これよりも小さいと、冷却時間のムラが大きくなり、反応停止までの時間が不均一となり、成長時間にバラツキが生じるため粒度分布が広くなる。

【0019】この冷却は、自然放冷、空冷、水冷、油冷などにより行うことができ、このための装置としては、一般に使用されている冷却装置の中から任意に選ぶことができる。また、小型の発熱素子、ペルチェ素子などをマイクロ流路の周囲に配置して、局部的に加熱冷却することもできる。

【0020】本発明方法においてマイクロ流路内で行わせる反応は、溶液状で供給された反応体が、加熱若しくは混合により粉状の固体を形成する反応、例えば2種の可溶性化合物から不溶性化合物粒子を析出させる反応、1種の可溶性化合物を熱分解して粉末状化合物粒子を生成させる反応などであればよく、特に制限はない。これらの中で特に反応速度が大きい反応、反応温度や化学種濃度により粒子の析出速度が大きく影響される反応が好ましい。

【0021】このような反応の例としては、可溶性金属化合物溶液に還元剤を作用させて各種金属粒子を析出させる反応、水酸化カルシウム水溶液に炭酸を作用させて炭酸カルシウム粒子を析出させる反応、塩化カルシウム水溶液に硫酸水溶液を作用させて硫酸カルシウム粒子を析出させる反応、塩化カドミウム水溶液に硫化水素水溶液を作用させて硫化カドミウム粒子を析出させる反応、テトラアルコキシドケイ素を加熱分解して酸化ケイ素粒子を析出させる反応、水溶性カドミウム化合物水溶液に水溶性セレン化合物水溶液を作用させてセレン化カドミウム粒子を析出させる方法などを挙げることができる。

【0022】また、このような反応により生成するナノ粒子の材質としては、金、銀、パラジウム、コバルト、ニッケルのような金属、シリコン、ゲルマニウムのような半金属、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化ゲルマニウムのような金属又は半金属の酸化物、セレン化カドミウム、硫化カドミウム、硫化亜鉛のような金属カルコゲナイト化合物、有機錯化合物、有機顔料のような有機化合物など広範囲のものを挙げることができる。

【0023】本発明方法で用いる粒子形成用前駆体溶液の溶媒としては、水やメチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドのような水混和性有機溶剤、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、キシレン、ジエチルエーテル、酢酸エチルのような水不混和性有機溶剤を使用する前駆体の種類及び反応形態に応じ適宜選んで用いられる。

【0024】この際の粒子形成用前駆体溶液中の前駆体濃度としては、これがあまり高すぎると粘度が大きくなって反応が不均一になり、ナノ粒子の円滑な形成が妨げられるし、またあまり低すぎると反応の進行が遅く、ナノ粒子の形成に長時間を要するので、通常0.001～5質量%、好ましくは0.01～1質量%の範囲で選ばれる。

【0025】本発明方法においては、加熱帯域における加熱温度及び滞留時間を調節することにより、生成するナノ粒子の粒径を制御することができる。この際の反応温度の調節は温度調節機能をもつ加熱装置を用いることにより行うことができる。また、滞留時間の調節は、粒子形成用前駆体溶液の供給速度を加減するか、流路長を調整することによってマイクロ流路中に気体や液体を混合して溶液をセグメント化することにより、器壁との摩擦により生じる流速分布による滞留時間分布を抑えることができ、このため粒度分布を狭くすることができる。この際用いる気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウムのような不活性ガス、空気、酸素のような酸化性ガス、水素、アンモニアのような還元性ガスなどがある。また液体としては、粒子形成用前駆体溶液と均一に混合しないもの、例えばこの溶液が親水性溶液の場合は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの疎水性溶剤、溶液が親油性溶液の場合は、水、メチルアルコール、エチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの親水性溶剤が用いられる。

【0026】本発明方法においては、加熱帯域における反応を均一に行わせ、かつ反応時間を短縮するために、所望に応じ攪拌することもできる。この攪拌は、マイクロスター、ミキシングチューブ、超音波装置などを用いて行うことができるが、そのほか、あらかじめ磁性粒子又は磁性流体を混合しておき、外部から磁場を印加して行うこともできる。

【0027】本発明方法において、粒子形成用前駆体溶液を加熱帯域に連続的に供給するのは、ポンプを用いて行うが、このポンプとしては、供給ポンプとして慣用されているものの中から目的に適う小型のものを選んで用いる。このポンプとしては、特に制限はないが、シリンジポンプや無脈動ポンプなど、脈動の少ないものを用いるのが好ましい。

【0028】また、本発明方法において、2種の粒子形成用前駆体溶液を用いて加熱帯域で反応させる場合に

は、異相を形成する溶液の組合せを選び、加熱帯域において両者の界面で反応を行わせ、ナノ粒子を形成させるのが好ましい。このようにすれば、均一に反応が進行し、一定の粒度分布をもったナノ粒子を得ることができる。また、各相の流速を変えることにより、流速や反応時間の制御を容易に行うことができる。

【0029】本発明方法によれば、粒径1 μ mよりも大きいナノ粒子を製造することもできるが、あまり粒径が大きくなると、重力により粒子が沈降して流路を閉塞し、連続的な作業が妨げられるので、粒径1nm～1 μ m、好ましくは1～20nmの範囲のナノ粒子が形成されるように反応条件を選ぶのがよい。

【0030】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

【0031】実施例1

内径0.5mm、長さ1mのガラスキャピラリーの中央部約2分の1を、500ml体積のオイルバス中に浸漬し、図1に示す構造をもつマイクロリアクターを作製した。次に第一シリンジポンプから1mM塩化金酸水溶液を第二シリンジポンプから2質量%のクエン酸水溶液をそれぞれ0.05ml/分の供給速度で送液し、オイルバス導入前で混合したのち、あらかじめ200℃に加熱したオイルバスに導入し、昇温速度10℃/秒で100℃まで急熱し、反応させた。次いで反応混合液を外気で自然冷却し、捕集器に捕集した。この際のオイルバス中の滞留時間は10分、冷却速度は10℃/秒であった。このようにして、平均粒径15nmの金コロイドナノ粒子を連続的に得ることができた。この金コロイドナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真を図3に示す。

【0032】実施例2

実施例1におけるマイクロリアクターのオイルバスの代わりに、湯浴を用い、酸及びクエン酸による塩化金酸の還元を行った。すなわち、第一シリンジポンプから1mM塩化金酸水溶液を、第二シリンジポンプからタンニン酸とクエン酸と炭酸カリウム（質量比5:7:4）の混合物を濃度2質量%で含む水溶液をそれぞれ0.3ml/分の供給速度で送液し、両者を混合したのち、湯浴中で60℃まで急熱し、外部から超音波を印加しながら反応させたのち、外気中において急冷した。この際の昇温速度は、10℃/秒、滞留時間は1分、冷却速度は10℃/秒であった。このようにして、平均粒径8nmの金コロイドナノ粒子を連続的に得ることができた。このようにして得た金コロイドナノ粒子の透過型顕微鏡写真を図4に示す。

【0033】実施例3

2個のシリンジポンプの代わりに1個のシリンジポンプとし、かつキャピラリーを、フッ素樹脂製、内径は1mm、長さ700mmとする以外は、実施例1で用いたの

と同じ構造のマイクロリアクターを用い、均一沈殿法により硫酸カドミウムナノ粒子を製造した。すなわち、硝酸カドミウム50mg/リットル、チオ尿素60mg/リットル、ヘキサメタリン酸ナトリウム500mg/リットル及び水酸化ナトリウム30mg/リットルをイオン交換水に溶解し、シリンジポンプから0.05~0.25ml/分の供給速度で、あらかじめ97℃に加熱したオイルバス中のキャピラリーに送液し、反応させた。次いで得られた反応混合液を外気により急冷した。この際の昇温速度を5℃/秒、冷却速度を5℃/秒と一定にし、滞留時間のみを2分、5分及び10分として得られた硫化カドミウムナノ粒子の平均粒径をUV-VIS吸収スペクトルから推測して求めた。その結果を表1に示す。

【0034】

【表1】

実験番号	No. 1	No. 2	No. 3
滞留時間(分)	2	5	10
平均粒径(nm)	3.0	3.6	4.0

【0035】この表から分るように、滞留時間を変えることにより、生成するナノ粒子の粒径を制御することができる。

【0036】実施例4

内径0.2mm、長さ1.2mのガラスキャピラリーをマイクロ流路とし、1個のシリンジポンプを備えた図1に示す構造のマイクロリアクターを用い、ステアリン酸カドミウム70g/kg、トリオクチルリン酸オキシド*

実験番号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
反応温度(℃)	245	260	275	320
粒子径(nm)	2.4	2.8	3.4	4.0

【0041】この表から分るように、反応温度を変えることにより、生成するナノ粒子の粒径を制御することができる。

【0042】

【発明の効果】本発明によれば、簡単な装置を用い、ナノメートルオーダーの制御された粒径をもつ微粒子を連続的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法を実施するのに好適な装置の1例を示す略解図。

【図2】 本発明方法を実施するのに好適な図1とは別の例の略解図。

*300g/kg、トリオクチルリン酸セレンド90g/kg及びトリオクチルリン酸280g/kg、ステアリン酸260g/kgを含む溶液を、供給速度0.1~0.01ml/分で送液し、275℃に保ったオイルバスを通過させて急冷し、反応させた。次いで反応混合液を急冷したのち回収し、そのUV-VIS吸収スペクトルを測定して生成したセレン化カドミウムナノ粒子の粒径を求めた。この際の昇温速度は3000℃/秒、冷却速度は1000℃/秒と一定にし、滞留時間を0.5分、5分及び10分と変えて実験した。その結果を表2に示す。

【0037】

【表2】

実験番号	No. 1	No. 2	No. 3
滞留時間(分)	0.5	5.0	10.0
平均粒径(nm)	3.4	3.8	4.2

【0038】この表から分るように、滞留時間を変えることにより、生成するナノ粒子の粒径を制御することができる。

【0039】実施例5

滞留時間を0.5分と一定にし、反応温度を245℃から320℃まで変えて反応を行わせる以外は、実施例4と同じ条件で反応させ、得られたセレン化カドミウムナノ粒子の平均粒径を求めた。その結果を表3に示す。

【0040】

【表3】

【図3】 実施例1で得られた金コロイドナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真。

【図4】 実施例2で得られた金コロイドナノ粒子の透過型電子顕微鏡写真。

【符号の説明】

1, 2 シリンジポンプ

3, 3' マイクロ流路

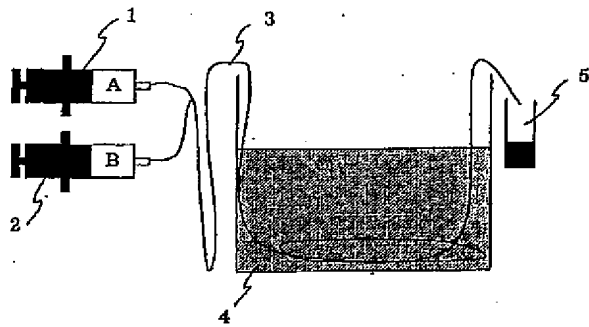
4 加熱帯域

5 捕集器

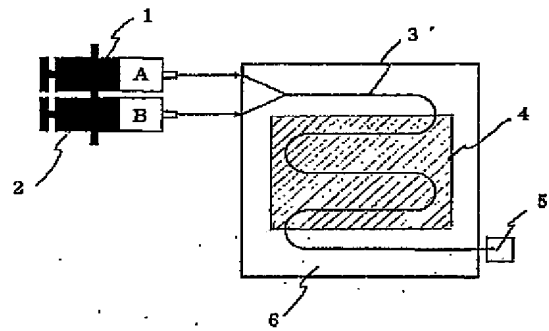
6 基板

A, B 前駆体含有溶液

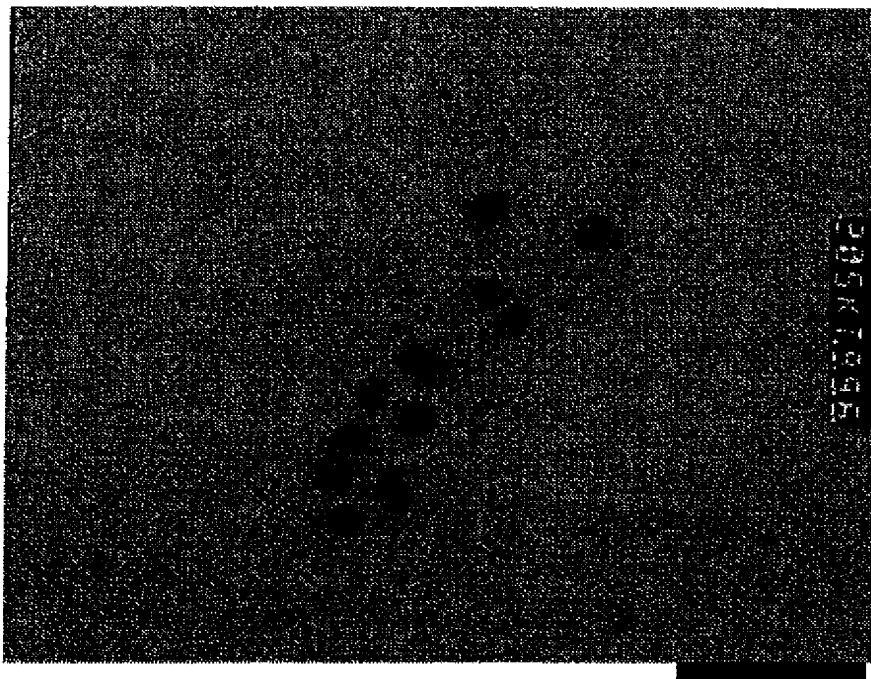
【図1】



【図2】

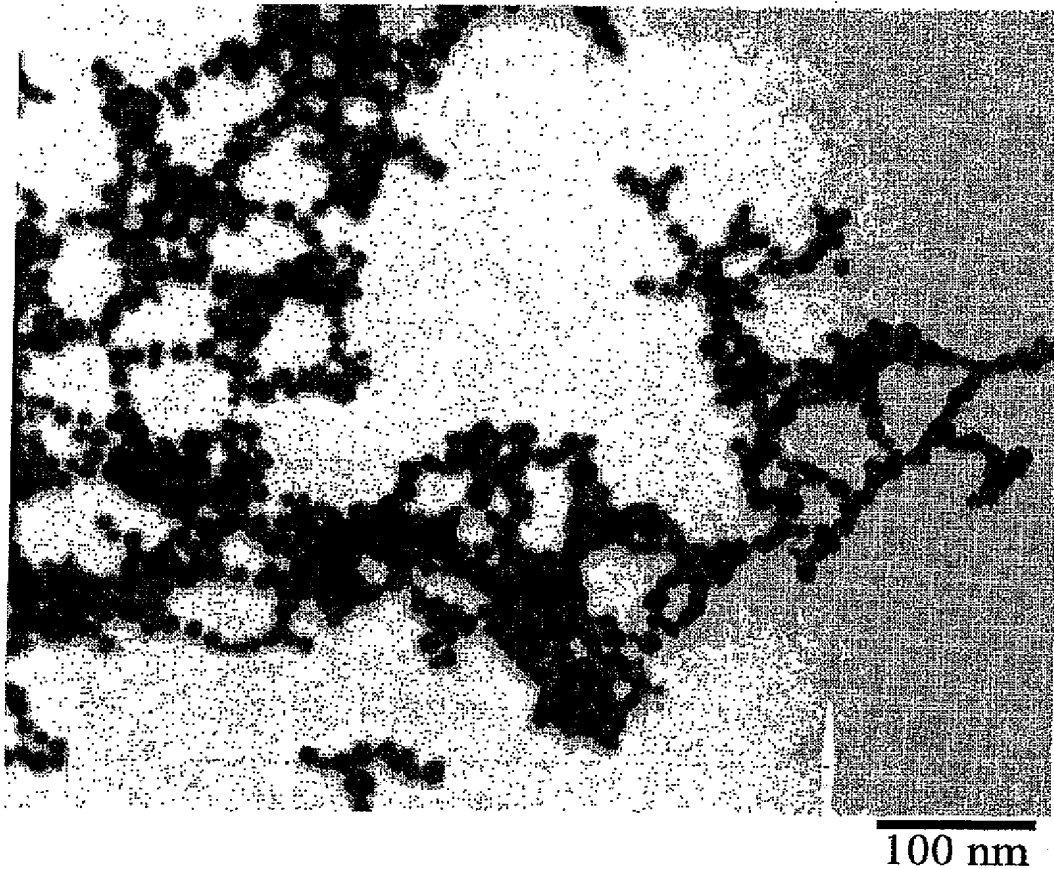


【図3】



100 nm

【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成14年2月7日(2002. 2. 7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】本発明方法においては、加熱帯域における加熱温度及び滞留時間を調節することにより、生成するナノ粒子の粒径を制御することができる。この際の反応温度の調節は温度調節機能をもつ加熱装置を用いることにより行うことができる。また、滞留時間の調節は、粒子形成用前駆体溶液の供給速度を加減するか、流路長を調整することによって行うことができ、またマイクロ流

路中に気体や液体を混合して溶液をセグメント化することにより、器壁との摩擦により生じる流速分布による滞留時間分布を抑えることができ、このため粒度分布を狭くすることができる。この際用いる気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウムのような不活性ガス、空気、酸素のような酸化性ガス、水素、アンモニアのような還元性ガスなどがある。また液体としては、粒子形成用前駆体溶液と均一に混合しないもの、例えばこの溶液が親水性溶液の場合は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの疎水性溶剤、溶液が親油性溶液の場合は、水、メチルアルコール、エチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの親水性溶剤が用いられる。

【手続補正書】

【提出日】平成15年4月30日(2003. 4. 30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0004

【補正方法】変更

【補正内容】

【0004】このナノ粒子製造に際しては、多くの場合、粒子径を小さくするために多数の核の生成が必要となり、生成時に前駆体濃度を急激に上昇させなければならないが、この際、反応系内での温度や前駆体濃度が不均一になるのを避けられない。そして、この不均一性は得られる粒子の粒度分布に大きな影響を与え、特に通常の方法でスケールアップした場合に著しくなる。他方、ナノ粒子については大量生産が困難であり、その解決策の1つとして連続的な製造方法が望まれているにもかかわらず、まだ実現していない。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【発明の実施の形態】次に本発明方法を添付図面により詳細に説明する。図1は、本発明方法を実施するのに好適な装置の1例を示す略解図であり、この図においては、粒子形成のために2種の前駆体含有溶液A及びBが用いられている。2種の粒子形成用前駆体含有溶液A及びBは、2個の供給器例えばシリンジポンプ1及び2によってそれぞれマイクロ流路例えばキャピラリーチューブ3に送られ、ここで混合される。この混合液は、キャピラリーチューブ3を通して加熱帯域、例えばオイルバス4において反応開始温度まで加熱され、反応が行われたのち、加熱帯域4から例えば大気中に取り出され、急冷され、捕集器5に捕集される。そして、加熱帯域4を通過している間に、反応生成物の粒子が粒子状で析出し、ナノ粒子が生成する。また、前駆体反応溶液が室温で反応せず、高温で反応してナノ粒子を生ずる場合などには、予め混合した前駆体溶液を流路を通過させ、加熱することによりナノ粒子を生じさせることもできる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】次に、加熱帯域4を構成する加熱手段としては、前記したオイルのような加熱媒体を用いるもののほか、ヒートプレート、電気炉、赤外線加熱器、高周波加熱器など通常の加熱に際し慣用されている手段の中か

ら適宜選んで用いることができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】本発明方法においては、加熱帯域における加熱温度及び滞留時間を調節することにより、生成するナノ粒子の粒径を制御することができる。この際の反応温度の調節は温度調節機能をもつ加熱装置を用いることにより行うことができる。また、滞留時間の調節は、粒子形成用前駆体溶液の供給速度を加減するか、流路長を調整することによって行うことができる。さらに、マイクロ流路中に気体や液体を混合して溶液をセグメント化することにより、器壁との摩擦により生じる流速分布による滞留時間分布を抑えることができ、このため粒度分布を狭くすることができる。この際用いる気体としては、窒素、アルゴン、ヘリウムのような不活性ガス、空気、酸素のような酸化性ガス、水素、アンモニアのような還元性ガスなどがある。また液体としては、粒子形成用前駆体溶液と均一に混合しないもの、例えばこの溶液が親水性溶液の場合は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエンなどの疎水性溶剤、溶液が親油性溶液の場合は、水、メチルアルコール、エチルアルコール、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの親水性溶剤が用いられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】実施例2

実施例1におけるマイクロリアクターのオイルバスの代わりに、湯浴を用い、タンニン酸及びクエン酸による塩化金酸の還元を行った。すなわち、第一シリンジポンプから1mM塩化金酸水溶液を、第二シリンジポンプからタンニン酸とクエン酸と炭酸カリウム(質量比5:7:4)の混合物を濃度2質量%で含む水溶液をそれぞれ0.3ml/分の供給速度で送液し、両者を混合したのち、湯浴中で60℃まで加熱し、外部から超音波を印加しながら反応させたのち、外気中において急冷した。この際の昇温速度は、10℃/秒、滞留時間は1分、冷却速度は10℃/秒であった。このようにして、平均粒径8nmの金コロイドナノ粒子を連続的に得ることができた。このようにして得た金コロイドナノ粒子の透過型顕微鏡写真を図4に示す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

【0036】実施例4

内径0.2mm、長さ1.2mのガラスキャピラリーをマイクロ流路とし、1個のシリンジポンプを備えた図1に示す構造のマイクロリアクターを用い、ステアリン酸カドミウム70g/kg、トリオクチルリン酸オキシド300g/kg、トリオクチルリン酸セレニド90g/kg及びトリオクチルリン酸280g/kg、ステアリ*

*ン酸260g/kgを含む溶液を、供給速度0.1～0.01ml/分で送液し、275℃に保ったオイルパスを通過させて急熱し、反応させた。次いで反応混合液を急冷したのち回収し、そのUV-VIS吸収スペクトルを測定して生成したセレン化カドミウムナノ粒子の粒径を求めた。この際の昇温速度は3000℃/秒、冷却速度は1000℃/秒と一定にし、滞留時間を0.5分、5分及び10分と変えて実験した。その結果を表2に示す。

フロントページの続き

(72)発明者 前田 英明

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内

(72)発明者 宮崎 真佐也

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 独立行政法人産業技術総合研究所九州センター内

Fターム(参考) 4G047 BA01 BB01 BB03 BC02 BD04